

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-228733  
 (43)Date of publication of application : 24.08.1999

(51)Int.Cl. C08J 11/04  
 C08G 63/183  
 C08G 63/78  
 // B29K 67:00  
 B29K105:26

(21)Application number : 10-037406 (71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD  
 (22)Date of filing : 19.02.1998 (72)Inventor : TANABE HISANORI  
 SHIMIZU MAKOTO

## (54) RECYCLING OF POLYESTER CHIP

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a recycling method of a modified polyester resin chip using bottles and industrial waste polyethylene terephthalate and to obtain a modified polyester resin by the method for recycling.

SOLUTION: This recycling method of a polyester chip is a recycling method of a polyester chip containing terephthalic acid as a main raw material, wherein (a) 10-80 pts.wt. of a polyester chip and (b) 20-90 pts.wt. of a hydroxyl-terminated polyester oligomer having a molecular weight of 5,000 or lower and a hydroxyl value of 20 or more are transesterified to obtain a modified polyester resin having a molecular weight of 1,000-10,000 and a hydroxyl value of 20-200.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-228733

(43)公開日 平成11年(1999)8月24日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 J 11/04  
C 0 8 G 63/183  
63/78  
// B 2 9 K 67:00  
105:26

識別記号  
ZAB

F I  
C 0 8 J 11/04  
C 0 8 G 63/183  
63/78

ZAB

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平10-37406

(22)出願日 平成10年(1998)2月19日

(71)出願人 000230054  
日本ペイント株式会社  
大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号  
(72)発明者 田辺 久記  
大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ  
イント株式会社内  
(72)発明者 清水 誠  
大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ  
イント株式会社内  
(74)代理人 弁理士 青山 葵 (外1名)

(54)【発明の名称】 ポリエステルチップの再利用方法

(57)【要約】

【課題】 リサイクルを目的として、容器あるいは産業廃棄物ポリエチレンテレフタレートを用いた改質ポリエスチル樹脂チップの再利用方法、並びに該方法から得られる改質ポリエスチル樹脂の提供。

【解決手段】 テレフタル酸を主原料とするポリエスチルチップの再利用方法であって、(a)前記ポリエスチルチップ10~80重量部と、(b)分子量5000以下で、かつOH値20以上の末端水酸基を有するポリエスチルオリゴマー-20~90重量部とをエステル交換反応させることにより分子量1000~10000、OH値20~200の改質ポリエスチル樹脂を得ることを含むポリエスチルチップの再利用方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 テレフタル酸を主原料とするポリエスチルチップの再利用方法であって、(a)前記ポリエスチルチップ10~80重量部と、(b)分子量5000以下で、かつOH値20以上の末端水酸基を有するポリエスチルオリゴマー20~90重量部とをエステル交換反応させることにより分子量1000~10000、OH値20~200の改質ポリエスチル樹脂を得ることを含むポリエスチルチップの再利用方法。

【請求項2】 前記テレフタル酸を主原料とするポリエスチルチップ(a)が、ポリエチレンテレフタレートおよび/またはポリブチレンテレフタレートから成るペレット、チップまたは粉碎物の形態である請求項1記載のポリエスチルチップの再利用方法。

【請求項3】 前記ポリエスチルオリゴマー(b)が、ポリエスチル樹脂およびアルキド樹脂、並びにそれらの混合物から選ばれる請求項1または2記載のポリエスチルチップの再利用方法。

【請求項4】 前記ポリエスチルチップ(a)とポリエスチルオリゴマー(b)を、常圧下、190~270°Cの温度において30~300分間エステル交換反応させることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のポリエスチルチップの再利用方法。

【請求項5】 請求項1~4のいずれかに記載のポリエスチルチップの再利用方法により得られる改質ポリエスチル樹脂。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【用語の説明】 本発明において、「ポリエスチルチップ」、「回収ポリエチレンテレフタレート(回収PET)」および「回収ポリブチレンテレフタレート」とは、資源リサイクルを目的として回収された容器ポリエチレンテレフタレートあるいは産業廃棄物ポリエチレンテレフタレート並びにポリエスチル製品(例えば、繊維、フィルムおよびその他の成型品)を製造するための種々の工程で発生する不良品あるいは屑の粉碎物も意味する。本発明において「改質ポリエスチル樹脂」とは、上記「ポリエスチルチップ」を再利用して合成された高官能価を有するポリエスチル樹脂を意味する。

## 【0002】

【発明の属する技術分野】 本発明は、資源リサイクルを目的として回収された容器あるいは産業廃棄物のポリエスチルチップの再利用方法であって、前記ポリエスチルチップと末端水酸基含有ポリエスチルオリゴマーとを解重合反応することにより得られるポリエスチルチップの再利用方法、並びに該方法から得られる改質ポリエスチル樹脂に関する。

## 【0003】

【従来の技術】 従来から、ポリエスチル樹脂、特にテレフタル酸とジオールとを共重合したポリエスチル樹脂

は、繊維、フィルム、その他の成型品用途として広範にかつ多量に用いられている。通常、ポリエスチル樹脂の繊維、フィルム、その他の成型品を製造するための種々の工程では、不良品あるいは屑が多く少なからず発生するが、資源の有効利用の見地から、そのような不良品や屑あるいは上記ポリエスチル物品を再利用することが極めて重要となってきた。また、近年、リサイクル運動が活発になるにつれて、家庭のゴミからのポリエチレンテレフタレート(PET)製品の量も大幅に増加してきていることから、それらの回収・再利用も現在取り組まなければならない重要な課題の一つである。

【0004】 上記不良品あるいは屑の再利用方法は、既にいくつか報告されており、例えば、特開平6-166747号(東レ)には、PET解重合を利用した再生PET;国際特許出願公開第9,501,954号(I.C.I.)並びに米国特許第5,414,022号(Eastman Chemical Co.)、同第5,473,102号および同第5,095,145号(いずれも、AMOCO)には、PET解重合による高純度テレフタル酸の合成方法;および米国特許第4,166,896号(Owens-Corning)および同第5,380,793号(Ashland)には、PET解重合による不飽和ポリエスチルに関する製法がそれぞれ記載されている。ここで、国際特許出願公開第9,501,954号、米国特許第5,414,022号、同第5,473,102号および同第5,095,145号はいずれも、高圧水蒸気を作用させることによって、PETをテレフタル酸とエチレングリコールに解重合させる方法である。米国特許第4,166,896号および同第5,380,793号は共に、低分子量の不飽和ポリエスチルを得る方法である。従って、これらの公報に記載の方法により再生された原料は、モノマー単位あるいは低分子量のオリゴマー化されたものであって、改質されたポリエスチル樹脂(すなわち、高官能価変性されたポリエスチル樹脂)ではない。また、特開平6-166747号に記載の方法によって再生された再生PETは、解重合時に高粘度状態で加熱することから着色し易く、得られたポリエスチル樹脂は、通常の繊維やフィルム用であって、改質されたポリエスチル樹脂(すなわち、高官能価変性されたポリエスチル樹脂)ではない。

【0005】 さらに、特公昭62-56893号(クラレ)には、医療用繊維として用いられるポリエチレンテレフタレートの難染性の欠点を改良するために、ポリエチレンテレフタレートから成る繰り返し単位20モル以下を含有する改質原料を用いて染色性を改良した改質ポリエスチル樹脂繊維の製造方法が記載されている。しかしながら、このPET含有改質ポリエスチル樹脂は、繊維用であって、分子量が大きく、溶剤溶解性がほとんど無く、また室温から少なくとも190°Cまで流動性がないため、薄膜(20~60μm)形成が不可能である。また、このPET含有改質ポリエスチル樹脂は、溶融時の粘度が高いことから、材料を均一に攪拌するためには、攪拌に使用する釜や羽根の形状、モーター等に特殊な装置を用いな

ければならならない。上記公報に記載の方法で材料を加熱すると、オーバーヒートによって、材料の焦げ付きや黄変が生じ易いため、再生されるポリエステル樹脂の品質が不安定でかつ生産コストが高くなる。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記のような問題点を解決し、ポリエステルの繊維、フィルム、その他の成形品の製造工程で発生する不良品あるいは廃棄物を再利用することによって、塗料用樹脂としても適用可能な改質ポリエステル樹脂を得る再利用方法を提供することにある。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意検討した結果、良好な薄膜形成性を有し、かつ室温～140°Cにおいて優れた流動性を示し、更に架橋剤と反応し得るに十分な官能基量を有する改質ポリエステル樹脂を得る方法を見い出した。従つて、本発明は、テレフタル酸を主原料とするポリエステルチップの再利用方法であつて、(a)前記ポリエステルチップ10～80重量部と、(b)分子量5000以下で、かつOH価20以上の末端水酸基を有するポリエステルオリゴマー20～90重量部とをエステル交換反応させることにより分子量1000～10000、OH価20～200の改質ポリエステル樹脂を得ることを含むポリエステルチップの再利用方法を提供する。また、本発明は、上記ポリエステルチップの再利用方法により得られる改質ポリエステル樹脂をも提供する。

#### 【0008】

【発明の効果】本発明は、資源のリサイクルを容易に行うことができる方法であつて、容器や産業廃棄物としてのテレフタル酸を主原料とするポリエステルチップを、特定のポリエステルオリゴマーと解重合することにより、特殊な設備を必要とすることなく、溶剤溶解性および室温～140°Cにおける流動性が改良された改質ポリエステル樹脂を得ることができるものである。本発明は、小さな寸法のポリエステルチップを使用するため、解重合前のポリエステル溶解時間を著しく短縮することができ、かつ生産効率も高い。また、前記溶解時のオーバーヒートによる原料の焦げ付きおよび黄変等の不都合も生じない。

【0009】本発明の改質ポリエステル樹脂は、特に、塗料用樹脂として有効に利用できる。しかしながら、本発明の改質ポリエステル樹脂の用途は、上記に限定されるものではなく、接着剤やインク等の用途にも用いることができる。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明の第1の態様は、資源リサイクルを目的とした、テレフタル酸を主原料とするポリエステルチップの再利用方法であつて、(a)前記ポリエステルチップ10～80重

量部と、(b)分子量5000以下で、かつOH価20以上の末端水酸基を有するポリエステルオリゴマー20～90重量部とをエステル交換反応させることにより分子量1000～10000、OH価20～200の改質ポリエステル樹脂を得ることを含むポリエステルチップの再利用方法である。

【0011】本発明の方法でリサイクルされる、テレフタル酸を主原料とするポリエステルチップ(a)は、例えば、使用後の繊維、フィルムおよびその他の成形品、並びにそれらの製造工程で発生する不良品や屑等であつて、ポリエチレンテレフタレートおよび/またはポリブチレンテレフタレートから成る。前記ポリエステルチップ(a)は、大きさが20mm角以下のペレット、チップまたは粉碎物の形態であることが望ましい。前記ポリエステルチップの大きさが20mm角以下であれば、工程中における溶解時間を短縮することができ、また、上記のようなペレット等とすることで、見掛け比重を大きくすることができる。

【0012】本発明の方法において、前記ポリエステルチップ(a)は、10～80重量部の量で使用する。前記ポリエステルチップ(a)は、10重量部未満では、再利用されるポリエステル樹脂の改質効果が期待できず、また、本発明の目的である資源のリサイクルに効を発しない。反対に、前記ポリエステルチップ(a)が80重量部を超えると、溶剤溶解性が極めて悪くなるとともに、140°C以下の温度における流動性が著しく低下するため、塗料用樹脂として適さない。

【0013】他方、本発明の方法において、前記ポリエステルチップ(a)と解重合反応に付するポリエステルオリゴマー(b)は、必須成分として、多価カルボン酸および/または酸無水物と多価アルコールを重縮合することによって製造されるポリエステル樹脂であり得る。本発明では、上記必須成分以外の他の反応成分として、モノカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、ラクトンなどを少量含んでいてもよい。あるいは、ポリエステルオリゴマーは、アルキド樹脂でもあり得る。本発明において、アルキド樹脂は、乾性油または半乾性油およびそれらの脂肪酸を含有していてもよい。

【0014】ポリエステルオリゴマー(b)を構成する必須成分の1種である多価カルボン酸および/または酸無水物の例としては、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラブロム無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸等の芳香族多価カルボン酸および酸無水物；ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、1,4-および1,3-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式カルボン酸および酸無水物；無水マレイン酸、スマル酸、無水コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸等の脂肪族多価カルボン酸および酸無水物が挙げられる。また、少量であれば、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の3官能以上のカルボン酸を使用してもよい。先に述べたように、前記多価カルボン酸お

び／または酸無水物は、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシピバリン酸、1,2-ヒドロキシステアリン酸、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロールブタン酸、2,2-ジメチロールペントン酸、2,2-ジメチロールヘキサン酸、2,2-ジメチロールオクタン酸等を少量含有していてもよい。あるいは、モノカルボン酸（例えば、安息香酸、t-ブチル安息香酸）が少量含まれていてもよい。

【0015】他方、前記多価アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペントンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,9-ノナンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペントンジオール、2,2,4-トリメチルペントンジオール、水素化ビスフェノールA等のジオール類が挙げられる。また、少量であれば、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ペントエリスリトール等の三価以上のポリオール類を使用してもよい。さらに、ヒドロキシル基末端ポリアルカンジエンジオールを使用してもよく、それは、例えば、1,4-ポリイソブレンジオール、1,4-および1,2-ポリブタジオングリオール、並びにそれらの水素添加物であり得る。前記ヒドロキシル基末端ポリアルカンジエンジオールの市販品の例としては、エポール（水素化ポリイソブレンジオール、分子量1860、平均重合度26、出光石油化学（株）製）、PIP（ポリイソブレンジオール、分子量2,200、平均重合度34、出光石油化学（株）製）、ポリテールHA（水素化ポリブタジエンジオール、分子量2,200、平均重合度39、三菱化学（株）製）、ポリテールH（水素化ポリブタジエンジオール、分子量2,350、平均重合度42、三菱化学（株）製）、R-45HT（ポリブタンジオール、分子量2,270、平均重合度42、出光石油化学（株）製）等が挙げられる。

【0016】前記ポリエステルオリゴマー（b）がアルキド樹脂である場合、全反応成分の合計重量の60%まで、好ましくは50%までの炭素数6以上の脂肪酸またはそれを含む油脂を含有していなければならない。これら油脂成分の例は、ヒマシ油、アマニ油、脱水ヒマシ油、桐油、サフラワー油、大豆油、トール油、ヤシ油、バーム核油およびそれらの脂肪酸であるが、特に、大豆油、ヤシ油およびバーム核油が好ましい。

【0017】本発明において、エステル化に関する上記以外の成分としては、例えば、カージュラE（商品名：シェル化学製）等のモノエポキサイド化合物、およびラクトン類がある。ラクトン類は、多価カルボン酸および多価アルコールのポリエステル類へ開環付加してグラフト鎖を形成し得るものであり、例えば、 $\beta$ -プロピオラクトン、ジメチルプロピオラクトン、ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -カブ

ロラクトン、 $\gamma$ -カブリロラクトン、クロトラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\delta$ -カブロラクトン等が挙げられるが、中でも $\epsilon$ -カブロラクトンが最も好ましい。

【0018】本発明の方法に使用するのに適したポリエステルオリゴマー（b）は、分子量5000以下で、かつOH価20以上の末端水酸基を有するものである。前記ポリエステルオリゴマー（b）において、分子量が5000を超えると、ポリエステルオリゴマー自体の溶融粘度が高くなるため、前記ポリエステルチップ（a）を添加した際に、反応液の粘度が更に高くなることから、解重合反応が均一に進行することができない。また、そのような反応により得られる改質ポリエステル樹脂は、分子量が10000以上となり、これを冷却すると、薄色結晶化するため、溶剤溶解性が低下する。その結果、回収された改質ポリエステル樹脂の流動性が悪くなり、薄膜形成性が低下する。こうして得られた改質ポリエステル樹脂は、塗料用樹脂としては適さない。本発明の方法において、前記ポリエステルオリゴマー（b）のOH価が20未満の場合、得られる改質ポリエステル樹脂の官能価が低くなり、それを架橋剤（例えば、メラミン樹脂および／またはポリイソシアネート化合物）と組み合わせて熱硬化反応させる用途（例えば、熱硬化性塗料用樹脂等）には適用することができない。

【0019】本発明の方法では、前記ポリエステルオリゴマー（b）を、20～90重量部の量で使用する。

【0020】本発明の改質ポリエステル樹脂の再利用方法では、先に定義したポリエステルチップと前記ポリエステルオリゴマーを、常圧下、190～270℃の温度において30～300分間エステル交換反応させる。ここで、エステル交換反応温度および時間は、所望の性質の改質ポリエステル樹脂を得るために反応が十分に進行するのであれば、上記範囲内において、それぞれ任意に変化してよい。しかしながら、上記エステル交換反応において、ポリエステルチップ（a）を反応系内に投入後、常圧下、190～270℃の温度において適した時間の間攪拌する必要がある。前記投入後に、適した時間の攪拌を行わずに重合反応を行ったり、適した時間よりも短い時間攪拌した後、重合を開始したりすると、ポリエステルチップ（a）が十分にエステル交換反応されない状態で重合反応に進むために重合途中でポリマーの重合度が上昇しなくなつて所望の分子量が得られず、あるいは、重合完了までに非常に長時間を要するために生産効率が低下しかつ得られるポリマーの色相が著しく悪化するため、好ましくない。

【0021】本発明の改質ポリエステル樹脂の再利用方法では、エステル化反応を開始または解重合を促進するために各種触媒を使用してもよい。ポリエステル樹脂のエステル化触媒および解重合触媒としては、例えば、ジブチルスズオキサイド、モノブチルスズ-2-エチルヘキサノエート、モノブチルスズオキサイド等の有機スズ化

合物および三酸化アンチモン、酢酸亜鉛、酢酸マンガン、酢酸コバルト、酢酸カルシウム、酢酸鉛、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート等の公知の触媒を使用することができる。

【0022】上記エステル化反応に要する各成分は、全量を一度に添加しても、数回に分けて添加してもよい。

【0023】本発明の第2態様では、上記ポリエステルチップの再利用方法により得られる改質ポリエステル樹脂も提供する。この改質ポリエステル樹脂は、分子量1000~10000、OH価20~200であり得る。得られる改質ポリエステル樹脂の分子量が1000未満では、これを架橋剤と組み合わせて加熱硬化させた場合に、熱硬化性塗膜として、十分な機械的物性、耐薬品性および耐候性が得られない。他方、改質ポリエステル樹脂の分子量が10000を超えると、溶剤溶解性や熱流動性が低下するため、塗料用樹脂としての用途に適しない。また、得られる改質ポリエステル樹脂のOH価が20未満の場合、これを架橋剤と組み合わせて加熱硬化させた場合に、熱硬化性塗膜として、十分な機械的物性、耐薬品性および耐候性が得られない。改質ポリエステル樹脂のOH価が200を超える場合、架橋剤と組み合わせて加熱硬化させて得られる塗膜の耐水性が十分でない。

#### 【0024】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

##### 実施例1

加熱装置、攪拌機、窒素導入管および分留管を装備した反応容器に、無水フタル酸29.0重量部、アジピン酸26.8重量部、トリメチロールプロパン38.6重量部、ネオペンチルグリコール41.3重量部、 $\epsilon$ -カプロラクトン160重量部およびジブチルスズオキサイド0.6重量部を仕込み、乾燥窒素下で加熱を開始した。原料を融解させた後、210°Cまで徐々に昇温し、脱水エステル化反応を行った。酸価20で脱水エステル化反応を終了し、数平均分子量400、OH価420のポリエステルオリゴマーを得た。得られたポリエステルオリゴマー(320重量部)を200°Cまで冷却した後、回収PET粉碎物(寸法: 5mm角)160重量部を加えて、240°Cまで昇温し、その温度で1時間、解重合反応させた。1時間後、回収PET粉碎物の固まりが無くなり、均質化した後、更に上記回収PET粉碎物160重量部を徐々に加えて、250°Cで2時間、解重合反応させた。その後、反応を終了させた。得られた改質ポリエステル樹脂にキシレン274重量部を加えて溶解させた。

【0025】得られた改質ポリエステル樹脂(回収PET改質比率50%、数平均分子量3,200、OH価138、酸価9、不揮発分70%)のキシレン溶液は、粘度10.7ポイズ(25°C)であり、透明で、ガードナー色数1のほとんど無色の流動性液体であった。この改質ポリエステル樹脂のキシレン溶液は、溶剤型塗料用ポリエステル樹脂としての用途に適していた。

ての用途に適していた。

##### 【0026】実施例2

実施例1のポリエステルオリゴマー30重量部において、200°Cにおいて回収PET粉碎物(寸法: 5mm角)50重量部を加えて、240°Cまで昇温し、その温度で1時間、解重合反応させた。1時間後、回収PET粉碎物の固まりが無くなり、均質化した後、更に上記回収PET粉碎物20重量部を徐々に加えて、250°Cで2時間、解重合反応させた。その後、反応を終了させた。得られた改質ポリエステル樹脂にキシレン50重量部およびブチルセロソルブルプ16.7重量部を加えて溶解させた。

【0027】得られた改質ポリエステル樹脂(回収PET改質比率70%、数平均分子量3,800、OH価84、酸価6、不揮発分60%)のキシレン/ブチルセロソルブルプ溶液は、粘度27.0ポイズ(25°C)であり、透明で、ガードナー色数1のほとんど無色の流動性液体であった。この改質ポリエステル樹脂のキシレン溶液は、溶剤型塗料用ポリエステル樹脂としての用途に適していた。

##### 【0028】実施例3

実施例1で使用したものと同じ反応容器において、無水フタル酸26.7重量部、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸30.9重量部、トリメチロールプロパン12.1重量部、ネオペンチルグリコール33.5重量部、1,6-ヘキサンジオール8.7重量部およびジブチルスズオキサイド0.3重量部を仕込み、乾燥窒素下で加熱を開始した。原料を融解させた後、230°Cまで徐々に昇温し、脱水エステル化反応を行った。酸価15で脱水エステル化反応を終了し、数平均分子量800、OH価175のポリエステルオリゴマーを得た。得られたポリエステルオリゴマー(100重量部)を200°Cまで冷却した後、回収PET粉碎物(寸法: 5mm角)13.3重量部を加えて、250°Cまで昇温し、その温度で1時間、解重合反応させた。1時間後、回収PET粉碎物の固まりが無くなり、均質化した後、更に上記回収PET粉碎物100重量部を徐々に加えて、260°Cで2時間、解重合反応させた。その後、反応を終了させた。

【0029】得られた改質ポリエステル樹脂(回収PET改質比率70%、数平均分子量5,500、OH価35、酸価4)は、ガラス転移温度55.0°C、軟化点105°Cの淡黄色透明固体樹脂であり、かつ室温で粉碎可能であることにより、粉体塗料用ポリエステル樹脂としての用途に適していた。

##### 【0030】実施例4

実施例1で使用したものと同じ反応容器において、大豆油52.2重量部、ペンタエリスリトール10.1重量部、ネオペンチルグリコール11.4重量部およびジブチルスズオキサイド0.2重量部を仕込み、乾燥窒素下で加熱を開始した。原料を融解させた後、220°Cまで徐々に昇温し、その温度で1時間、エステル交換反応を行った。その後、系を150°Cに冷却し、無水フタル酸11.4重量部を添加した後、230°Cまで徐々に昇温し、脱水エステル化反応を

行った。酸価5で脱水エステル化反応を終了し、数平均分子量2,000、OH価65のアルキドオリゴマーを得た。得られたポリエステルオリゴマー(100重量部)を200°Cまで冷却した後、回収PET粉碎物(寸法:20mm角)43重量部を加えて、230°Cまで昇温し、その温度で3時間、解重合反応させた。反応終了後、得られた改質アルキドにミネラルスピリット67重量部を加えて溶解させた。

【0031】得られた改質アルキド樹脂(回収PET改質比率30%、数平均分子量2,300、OH価22、酸価3、不揮発分60%)溶液は、粘度1.35ポイズ(25°C)であり、透明で、ガードナー色数5の淡黄色透明液体であり、常乾塗料用アルキド樹脂としての用途に適していた。

#### 【0032】実施例5

実施例1で使用したものと同じ反応容器において、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸34.6重量部、アジピン酸29.5重量部、トリメチロールプロパン10.9重量部、ネオペンチルグリコール18.4重量部、1,6-ヘキサンジオール20.9重量部およびジブチルスズオキサイド0.2重量部を仕込み、乾燥窒素下で加熱を開始した。原料を融解させた後、220°Cまで徐々に昇温し、脱水エステル化反応を行った。酸価5で脱水エステル化反応を終了し、数平均分子量2,500、OH価120のポリエステルオリゴマーを得た。得られたポリエステルオリゴマー(100重量部)を200°Cまで冷却した後、回収PET粉碎物(寸法:20mm角)25重量部を加えて、240°Cまで昇温し、その温度で3時間、解重合反応させた。3時間後、150°Cまで冷却し、無水トリメリット酸28.0重量部を添加した後、170°Cで1時間エステル交換反応に付すことにより、改質ポリエステル樹脂を得た。得られた改質ポリエステル樹脂にブチルセロソルブ15重量部を添加して溶解した後、ジメチルエタノールアミン11.9重量部を加え、十分に搅拌して樹脂溶液とした。その後、イオン交換水125重量部を徐々に滴下して、水溶性ポリエステル樹脂を回収した。

【0033】得られた水溶性改質ポリエステル樹脂(回収PET改質比率20%、数平均分子量3,000、OH価74、酸価50、不揮発分50%)は、pH8.1、粘度46.3ポイズ(25°C)であり、透明で、ガードナー色数1の淡黄色の流動性液体であった。この改質ポリエステル樹脂は、水性塗料用ポリエステル樹脂としての用途に適していた。

#### 【0034】実施例6

実施例1で使用したものと同じ反応容器において、実施例5で得られたポリエステルオリゴマー100重量部を200°Cまで冷却した後、回収PET粉碎物(寸法:20mm角)25重量部を加えて、240°Cまで昇温し、その温度で3時間、解重合反応させた。3時間後、150°Cまで冷却し、無水トリメリット酸15.8重量部を加えて、170°Cで1時間エステル交換反応させることにより、ポリエステルを

得た。得られたポリエステルに、ブチルセロソルブ12重量部を加えて溶解した後、ジメチルエタノールアミン7.5重量部を加えて十分に搅拌して、樹脂溶液とした。そこへ、イオン交換水150重量部を徐々に滴下して水分散型ポリエステル樹脂を得た。得られた水分散型ポリエステル樹脂(PET改質比率20%、数平均分子量2,900、OH価80、酸価35、不揮発分40%)は、pH8.2および光散乱法による平均粒子径150nmであり、粘度3.70ポイズ(25°C)の水分散体(ディスページョン)であるため、流動性および貯蔵安定性に優れており、水性塗料用ポリエステル樹脂としての用途に適していた。

#### 【0035】実施例7

実施例1で得られたポリエステルオリゴマー30重量部に対して、160°Cでポリブチレンテレフタレート(PBT)粉碎物(寸法:5mm角)50重量部を加えた後、220°Cまで昇温し、解重合反応させた。30分後、PBT粉碎物の固まりが無くなつてから、更にPBT20重量部を徐々に加え、230°Cで2時間反応させて解重合反応を終了させた。得られた改質ポリエステル樹脂にキシレン50重量部、ブチルセロソルブ16.7重量部を加えて溶解した。得られた改質ポリエステル樹脂(PBT改質比率70%、数平均分子量3,500、OH価88、酸価6、不揮発分6%)溶液は、粘度4.0ポイズ(25°C)であり、透明でガードナー色数1のほとんど無色の流動性液体であり、溶剤型塗料用ポリエステル樹脂としての用途に適していた。

#### 【0036】比較例1

以下の酸とアルコールの配合から、PET粉碎物を用いずに、下記の従来法により直接、ポリエステル樹脂を合成した。

(配合)

無水フタル酸	29.0重量部
アジピン酸	42.9重量部
トリメチロールプロパン	61.8重量部
ネオペンチルグリコール	41.3重量部
ε-カプロラクトン	160重量部
ジブチルスズオキサイド	0.6重量部
テレフタル酸	276.7重量部
エチレングリコール	103.3重量部

【0037】上記配合を実施例1で使用したものと同じ反応容器に仕込み、乾燥窒素下で加熱を開始し、テレフタル酸を除く原料を融解させ、更に160°Cまで昇温させた。この温度付近からエステル化反応による水が出始めるので、230°Cまで昇温し(約9時間)、脱水エステル化反応を行った。酸価10で脱水エステル化反応を終了し、冷却後、キシレン274重量部を加えて溶解させた。

【0038】得られたポリエステル樹脂(数平均分子量3,500、OH価138、酸価10、不揮発分70%)溶液は、粘度17.6ポイズ(25°C)であり、透明でガードナー色数1のほとんど無色の流動性液体であり、実施例1で得られ

た、本発明の改質ポリエスチル樹脂の特性と同等の特性を有することが分かった。

【0039】上記実施例1～7および比較例1において得られた改質ポリエスチル樹脂もしくは改質アルキド樹

脂およびポリエスチル樹脂の特性を表1～2にまとめ

【表1】

配合(重量部)	実施例							比較例 1
	1	2	3	4	5	6	7	
無水フタル酸	29.0	29.0	26.7	11.4			29.0	29.0
アジピン酸	26.8	26.8			29.5	29.5	26.8	42.9
1,4-シクロヘキサン-ジカルボン酸			30.9		34.6	34.6		
トリメチロールプロパン	38.6	38.6	12.1		10.9	10.9	38.6	61.8
ネオペンチルグリコール	41.3	41.3	33.5	11.4	18.4	18.4	41.3	41.3
ε-カプロラクトン	160	160					160	160
1,6-ヘキサンジオール			8.7		20.9	20.9		
ジブチル錫オキサイド	0.6	0.6	0.3	0.2	0.2	0.2	0.6	0.6
大豆油				52.2				
ベンタエリスリトール				10.1				
テレフタル酸								276.7
エチレングリコール								103.3
ポリエスチルオリゴマー 数平均分子量	400	400	800	2,000	2,500	2,500	400	
OH値	420	420	175	65	120	120	420	
酸価	20	20	15	5	5	5	20	

【表2】

配合(重量部)	実施例							比較例 1
	1	2	3	4	5	6	7	
ポリエスチルオリゴマー	320	30 <sup>a)</sup>	100	100	100	100 <sup>b)</sup>	30 <sup>a)</sup>	
回収ポリエスチル	320	70	233	43	25		70	—
無水トリメリット酸					28.0	15.8		
回収ポリエスチル改質 比率(%)	50	70	70	30	20	20	70	—
数平均分子量	3,200	3,800	5,500	2,300	3,000	2,900	3,500	3,500
OH値	138	84	35	22	74	80	88	138
酸価	9	6	4	3	50	35	6	10
色相	無色 透明	無色 透明	淡黄色 透明	淡黄色 透明	淡黄色 透明	淡黄色 透明	無色 透明	無色 透明

注) a) : 実施例1で得られたポリエスチルオリゴマーを使用。

b) : 実施例5で得られたポリエスチルオリゴマーを使用。

c) : 得られたポリエスチル樹脂にブチルセロソルブを加えて溶解した  
溶液の色相